

3/5/1 (Item 1 from file: 351) [Links](#)

Fulltext available through: [Order File History](#)

Derwent WPI

(c) 2008 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0010347338

WPI Acc no: 2000-662710/200064

XRAM Acc no: C2000-200681

XRPX Acc No: N2000-490929

Producing long wire covered with high- temperature superconducting material

Patent Assignee: INORGANIC MATERIALS RES INST (INOR-R)

Inventor: AKIMOV I I; BELOTELOVA YU N; DOKMAN O V; KOTOVA E V; RAKOV D N; SHIKOV A K

Patent Family (1 patents, 1 & countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
RU 2148866	C1	20000510	RU 1998122165	A	19981209	200064	B

Priority Applications (no., kind, date): RU 1998122165 A 19981209

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
RU 2148866	C1	RU	0	0	

Alerting Abstract RU C1

NOVELTY - Method involves covering long metal medium with organometallic mixture of yttrium, barium, and copper carboxylate salts with carbon atomic number in chemical formula of carboxylate between 11 and 19 prior to placing it in heating zone while displacing medium at constant speed and subjecting it to heat treatment; in the process, organometallic mixture is applied by wetting medium with mixture and subjecting it to heat treatment in several steps, first at temperature gradient of 350-600 (deg) C in air or argon environment and then in air environment at temperatures ranging between 905 and 1050 (deg) C for time required to form superconducting barium or yttrium phase of desired composition followed by cooling down in oxygen environment at temperatures ranging between 800 and 150 (deg) C for time sufficient to ensure oxygen stoichiometry.

USE - Wire insulation technology.

ADVANTAGE - Improved uniformity of composition and thickness of coating.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: METHOD; PRODUCE; LONG; WIRE; COVER; HIGH; TEMPERATURE; SUPERCONDUCTING; MATERIAL

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C04B-0035/00	A	I		R	20060101
H01B-0012/00	A	I		R	20060101
C04B-0035/00	C	I		R	20060101
H01B-0012/00	C	I		R	20060101

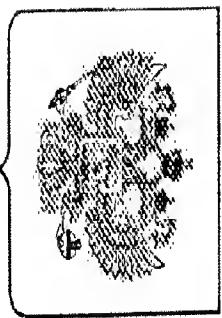
File Segment: CPI; EPI

DWPI Class: E12; L03; X12

Manual Codes (EPI/S-X): X12-D06A; X12-D06A1

Manual Codes (CPI/A-N): E05-B01; E05-L03B; E05-M; E35-A; L03-A01B3

(19) RU (11) 2 148 866 (13) С1
(51) МПК? Н 01 В 12/00, С 04 В 35/00



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка. 98122165/09. 09.12.1998

(24) Дата начала действия патента: 09.12.1998

(46) Дата публикации: 10.05.2000

(56) Ссылки: RU 2070741 С1, 20.12.1996. SU 1767541 А1, 07.10.1992. SU 1828303 А1, 27.02.1996. DE 3716815 А1, 08.12.1988. US 5017552 А, 21.05.1991.

(98) Адрес для переписки:
123060, Москва, а/я 369, ГНЦ РФ ВНИИИМ, ЛПИ

(71) Заявитель:
Государственный научный центр Российской Федерации Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А.Бочвара

(72) Изобретатель: Шиков А.К.,
Акимов И.И., Раков Д.Н., Котова
Е.В., Белотелова Ю.Н., Докман О.В.

(73) Патентообладатель:
Государственный научный центр Российской Федерации Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А.Бочвара

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИННОМЕРНОГО ПРОВОДА С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СВЕРХПРОВОДЯЩИМ ПОКРЫТИЕМ

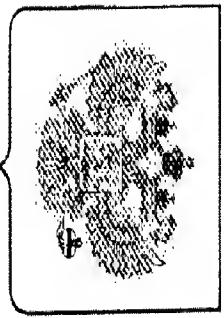
(57) Реферат:
Способ включает нанесение смеси солей металлоорганической смеси иттрия, бария, меди с числом атомов углерода в химической формуле карбоксипатов от 11 до 19 на длинномерный металлический носитель перед помещением его в зону нагрева в процессе перемещения носителя с постоянной скоростью и термобработку, причем термобработку проводят в несколько стадий, смачивания носителя смесью, а термообработку проводят в несколько стадий,

сначала в градиенте температур 350 - 600°C на воздухе или в аргоне, а затем на воздухе в интервале температур 905 - 1050°C в течение времени, обеспечивающего образование сверхпроводящей фазы требуемого состава по иттрию, барию, затем охлаждают в кислороде в интервале температур 600 - 150°C в течение времени, обеспечивающего кислородную термообработку. Изобретение позволяет получить равномерное по составу и толщине покрытие.

RU 2 148 866 С1

RU 2 148 866 С1

(19) **RU** (11) **2 148 866** (13) **C1**
(51) Int. Cl. 7 **H 01 B 12/00, C 04 B 35/00**



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98122165/09, 09.12.1998
(24) Effective date for property rights: 09.12.1998
(46) Date of publication: 10.05.2000
(98) Mail address:
123060, Moskva, a/ya 369, GNTs RF VNIINM, LP1

(71) Applicant:
Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj
Federatsii Vserossijskij
nauchno-issledovatel'skij institut
neorganicheskikh materialov
im.akad.A.A.Bochvara

(72) Inventor: Shikov A.K.,
Akimov I.I., Rakov D.N., Kotova E.V., Belotelova
Ju.N., Dokman O.V.

(73) Proprietor:
Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj
Federatsii Vserossijskij
nauchno-issledovatel'skij institut
neorganicheskikh materialov
im.akad.A.A.Bochvara

(54) **METHOD FOR PRODUCING LONG WIRE COVERED WITH HIGH- TEMPERATURE SUPERCONDUCTING MATERIAL**

(57) **Abstract:**
FIELD: wire insulation technology.
SUBSTANCE: method involves covering long metal medium with organometallic mixture of yttrium, barium, and copper carboxylate salts with carbon atomic number in chemical formula of carboxylate between 11 and 19 prior to placing it in heating zone while displacing medium at constant speed and subjecting it to heat treatment; in the process, organometallic mixture is applied by wetting medium with mixture and subjecting it to heat treatment in several

steps, first at temperature gradient of 350-600 °C in air or argon environment and then in air environment at temperatures ranging between 905 and 1050 °C for time required to form superconducting barium or yttrium phase of desired composition followed by cooling down in oxygen environment at temperatures ranging between 800 and 150 °C for time sufficient to ensure oxygen stoichiometry. **EFFECT:** improved uniformity of composition and thickness of coating.

R U 2 1 4 8 8 6 6 C 1

RU 2148866 C1

Изобретение относится к области технической сверхпроводимости, в частности технологии получения длинномерных сверхпроводников с высокотемпературными носителями (например, круглого поперечного сечения или прямоугольного поперечного сечения из материала, совместимого со сверхпроводящим покрытием), и может быть использовано в различных отраслях народного хозяйства, например в электротехнике, в частности в электрических устройствах и в магнитных системах.

В настоящее время основным способом получения длинномерных высокотемпературных сверхпроводников является "порошок в трубе" [1], заключающийся в заполнении металлической оболочки (трубы) керамической сверхпроводящим порошком высокотемпературного сверхпроводника, деформации соединения или полупрафабриката, деформации полученной заготовки до требуемых размеров и термообработке.

В результате перечисленных операций получают металлокерамический композиционный проводник - сверхпроводящая керамическая сердцевина - металлическая оболочка. Режимы деформации заготовки и режимы термообработки подбирают таким образом, чтобы в керамической сердцевине была сформирована сверхпроводящая фаза требуемого состава без дефектов структуры (трещин, пор и т.д.), снижающих критические свойства, например T_c - температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Однако данным способом получают, в основном, проводники на основе В-содержащей керамики. Для получения проводников на основе $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{Y}(123)$ керамики) данный способ не нашел широкого применения, скорее всего, по четырем основным причинам:

- температура плавления Y -керамики (для образования требуемого состава и структуры керамической сердцевины термообработка должна проводиться при температуре, превышающей температуру плавления керамики) используемых материалов, к которым предъявляются жесткие требования и круг применения которых ограничен несколькими оболочечными материалами или сплавами;
- наличие у Y -керамики фазового превращения (орто-тетра-перехода) в интервале температур 400-600°C (до температуры термообработки), что приводит к растворению керамической сердцевины. В этом интервале температур происходит скачкообразное изменение КТР (линейного коэффициента термического расширения керамики). Очевидное при превращении, а КТР оболочки скачкообразно не изменяется (за исключением естественного его изменения с изменением температуры) - это приводит к образованию в керамической сердцевине трещин, которые резко снижают критические свойства проводника,
- плохая текстурируемость иттриевой керамики в процессе обработки давлением. Механические свойства иттриевой керамики не позволяют получить требуемое качество границы раздела керамики -

изобретение относится к области технической сверхпроводимости, в частности технологии получения длинномерных сверхпроводников с высокотемпературными носителями (например, круглого поперечного сечения или прямоугольного поперечного сечения из материала, совместимого со сверхпроводящим покрытием), и может быть использовано в различных отраслях народного хозяйства, например в электротехнике, в частности в электрических устройствах и в магнитных системах.

В настоящее время основным способом получения длинномерных высокотемпературных сверхпроводников является "порошок в трубе" [1], заключающийся в заполнении металлической оболочки (трубы) керамической сверхпроводящим порошком высокотемпературного сверхпроводника, деформации соединения или полупрафабриката, деформации полученной заготовки до требуемых размеров и термообработке.

В результате перечисленных операций получают металлокерамический композиционный проводник - сверхпроводящая керамическая сердцевина - металлическая оболочка. Режимы деформации заготовки и режимы термообработки подбирают таким образом, чтобы в керамической сердцевине была сформирована сверхпроводящая фаза требуемого состава без дефектов структуры (трещин, пор и т.д.), снижающих критические свойства, например T_c - температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Однако данным способом получают, в основном, проводники на основе $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{Y}(123)$ керамики) не нашел широкого применения, скорее всего, по четырем основным причинам:

- температура плавления Y -керамики (для образования требуемого состава и структуры керамической сердцевины термообработка должна проводиться при температуре, превышающей температуру плавления керамики) используемых материалов, к которым предъявляются жесткие требования и круг применения которых ограничен несколькими оболочечными материалами или сплавами;
- наличие у Y -керамики фазового превращения (орто-тетра-перехода) в интервале температур 400-600°C (до температуры термообработки), что приводит к растворению керамической сердцевины. В этом интервале температур происходит скачкообразное изменение КТР (линейного коэффициента термического расширения керамики). Очевидное при превращении, а КТР оболочки скачкообразно не изменяется (за исключением естественного его изменения с изменением температуры) - это приводит к образованию в керамической сердцевине трещин, которые резко снижают критические свойства проводника,
- плохая текстурируемость иттриевой керамики в процессе обработки давлением. Механические свойства иттриевой керамики не позволяют получить требуемое качество границы раздела керамики -

серебро.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ изготовления длинномерного проводника [2] - растворов (нитратов, ацетатов, формиатов), содержащих иттрий, барий, медь, через капилляры (под давлением) на длинномерный носитель (носитель в процессе его металлический носитель в процессе его перемещения с постоянной скоростью через центр локальной зоны нагрева, обрамленной источником температуры в виде пластины кислородно-водородных горелок, при создании между корпусами горелок и носителем разности электрических потенциалов. После отжига в атмосфере кислорода при температуре около 900°C высокотемпературные свойства носителя проявляются при охлаждении его в жидком азоте. Данный способ обладает рядом существенных недостатков:

- сложность процесса: необходимость использования кислородно-водородных горелок, капилляров, которые будут легко засоряться при использовании солевых растворов, осуществляя подачи растворов под давлением, обеспечение электрического контакта между горелками и носителем, рядом существенных недостатков:
- отсутствие характеристики сверхпроводимости: таких (общепринятых в России и за рубежом), как температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), плотность критического тока (I_c), или хотя бы фазовый состав сверхпроводника и кислородный коэффициент, позволяющие оценить порядок этих величин. Следует отметить, что промышленное использование длинномерных проводников (а в настоящее время потребность в них такова, что обеспечить ее может лишь промышленное производство) без значений T_c , I_c , фазового состава не предstawляется целесообразным.
- большой расход реагентов (наносимых веществ): очевидно, что при их подаче в открытое плаамя кислородно-водородных горелок неизбежен унос как самих исходных веществ, так и продуктов их разложения (до достижения последними носителя)
- значительная неоднородность покрытия: неравномерность покрытия по толщине, различие физико-химических свойств, как по толщине покрытия, так и по длине провода; с учетом значительных температур в локальной зоне нагрева должен происходить очень быстрый нагрев поступающих туда веществ с их практическими мгновенным (доли секунды), учитывая их незначительный объем, пропущенный за единицу времени через капилляры, вскипанием, то есть идет неуправляемый процесс, при котором очень трудно получить покрытие, близкое по свойствам к покрытию, полученному при установившемся режиме, например медленном (в течение нескольких минут) пиролизе.
- Поэтому технической задачей изобретения является получение длинномерного проводника с высокотемпературным сверхпроводящим покрытием на основе Y -керамики сверхпроводимостью в котором подтверждена количественными характеристикими, стабильными по длине проводника T_c , I_c , которые, в свою очередь, подтверждены

RU 2148866 C1

фазовым составом, толщиной покрытия, аdezией покрытия к носителю, что делает возможным оценку целесообразности промышленного использования способа, а также - упрощение способы, уменьшение расхода реагентов, увеличение безопасности способа, повышение гомогенности покрытия по составу и равномерности по толщине.

Поставленная задача решается тем, что в способе-прототипе, включающем нанесение вещества, содержащих компоненты металлооксидного соединения на основе γ -Ba, γ -Cu на длинномомерный металлический носитель в процессе его перемещения с постоянной скоростью и термообработку, в качестве наносимых веществ используют металлоорганическую смесь солей карбоксилатов γ -Ba, γ -Cu с чистым атомов углерода в химической форме карбоксилатов от 11 до 19, причем смесь на металлический носитель наносят перед помещением его в зону нагрева путем смачивания носителя в смеси: на пути носителя, перемещающегося с постоянной скоростью, ставят емкость со смесью и протягивают носитель через эту смесь, затем проводят термообработку в несколько стадий, сначала в градиенте температур 350-600 $^{\circ}$ C на воздухе или в варгоне, а затем на воздухе в интервале температур 905-1050 $^{\circ}$ C в течение времени, обеспечивающего образования сверхпроводящей фазы требуемого состава по металлам, а затем охлаждают в кислороде в интервале температур 800-1150 $^{\circ}$ C в течение времени, обеспечивающего кислородную стехиометрию.

В результате перечисленных операций получают сверхпроводник на основе γ -керамики со следующими критическими характеристиками: температура начального перехода в сверхпроводящее состояние выше 80 K, плотность критического тока - 100 DSC A/cm 2 . Фазовый состав сверхпроводящего покрытия по данным рентгеновского анализа показывает наличие сверхпроводящей фазы γ (123) в количестве более 95%, кислородный коэффициент более 6,75.

Нанесение на носитель в процессе его перемещения с постоянной скоростью раствора смеси карбоксилатов γ -Ba, γ -Cu (с чистым атомом углерода в химической форме карбоксилатов от 11 до 19) с последующей термообработкой на воздухе или в аргоне в градиенте температур 350-600 $^{\circ}$ C позволяет получить близкое к стехиометрическому по металлам (по данным сканирующей электронной микроскопии, SAMIEWAХ) аморфное покрытие состава γ -Ba-Cu-O на носителе. Господучающая термообработка на воздухе в интервале температур 905-1050 $^{\circ}$ C позволяет сформировать в покрытии сверхпроводящую фазу γ (123) требуемого состава по металлам и необходимой структуры, а охлаждение в кислороде в интервале температур 800-1150 $^{\circ}$ C позволяет получить кислородную стехиометрию в покрытии, что в совокупности обеспечивает представленные критические характеристики прозрачности.

Формирование аморфного стехиометрического покрытия состава γ (123) в процессе отжига в градиенте температур 350-600 $^{\circ}$ C происходит за счет термического

разложения (пиролиза) метапосодержащих органических соединений (карбоксилатов, $\text{Me}(\text{C}\text{O}\text{O}\text{H})_n$), где $\text{Me} = \text{Y}$, Ba , Cu , а количество атомов углерода составляет 11-19 в соответствии с реакцией

$$\text{Me}(\text{C}\text{O}\text{O}\text{H})_n \xrightarrow{\text{t}} \text{Me}_x\text{O}_y + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

с образованием на металлическом носителе тонкой пленки (1-7 мкм), близкой к стехиометрической смеси соответствующих оксидов (Y_xO_y , Ba_xO_y , Cu_xO_y). Формирование сверхпроводящей фазы требуемого состава и структуры при последующем отжиге (905-1050 $^{\circ}\text{C}$) и охлаждении в кислороде (в интервале температур 800-150 $^{\circ}\text{C}$) происходит благодаря рекристаллизационным процессам, полученным после обработки в градиенте температур 350-600 $^{\circ}\text{C}$ покрытии.

Сопоставление предлагаемого способа со способом-прототипом показывает, что отличительными особенностями данного способа являются: использование смеси органических растворов солей карбоксилатов $\text{Y}_x\text{Ba}_x\text{Cu}_x$, с числом атомов углерода в химической формуле карбоксилатов от 11 до 19, нанесение их перед помещением носителя в зону нагрева путем смачивания носителя в процессе его протягивания через раствор карбоксилатов, с последующей термообработкой в градиенте температур 350-600 $^{\circ}\text{C}$ на воздухе или в аргоне и дальнейшей термообработкой на воздухе при 905-1050 $^{\circ}\text{C}$ с охлаждением в кислороде в интервале температур 800-150 $^{\circ}\text{C}$.

Нанесение растворов на носитель предложенным способом, по сравнению со способом-прототипом, где растворы наносят через капилляры под давлением в зону нагрева, значительно упрощает процесс нанесения: нет необходимости обеспечивать проходимость капилляров солевым раствором (создавать избыточное давление, периодически чистить капилляры или заменять их) и позволяет получить более равномерный, контролируемый по толщине (количеством циклов нанесения покрытия) сплошной сверхпроводника. Термообработка в градиенте температур (обычная печь сопротивления с требуемой плотностью замотки спиральных нагревателей) также значительно, по сравнению с термообработкой в локальной зоне нагрева, создаваемой пламенем

киспородно-водородных горелок при наличии разности электрических потенциалов между корпусами горелок и металлическим носителем, упрощает процесс и делает его не только управляемым, но и более безопасным, так как в предлагаемом способе носитель не находится под электрическим потенциалом. В предлагаемом способе пиролиз происходит постепенно (время нахождения носителя, покрытого слоем металлоорганических соединений, в градиентной печи определяется минутами), что позволяет осущестивить постепенный нагрев поступающего в печь материала от 350 $^{\circ}\text{C}$ (вход покрытого носителя в печь) до 600 $^{\circ}\text{C}$ (от середины печи до ее конца, откуда выходит материал). а это обеспечивает постепенное начало и прохождение пиролиза и постепенное удаление его продуктов, тем самым обеспечивается образование равномерного по длине носителя покрытия, что в дальнейшем определяет однородность

R U 2148866 C1

RU 2148866 C1

физико-химических свойств покрытия по длине проводника. Очевидно, что в способе-прототипе, где разложение, например, нитратов происходит практически за доли секунды, такой равномерности покрытия, например по толщине, добиться практически невозможно.

С уменьшением числа атомов углерода в химической формуле карбоксилатов менее 11 на носителе не образуется сплошной слой карбоксилатов Y, Ba, Cu из-за плохой смачиваемости носителя растворами меньшей вязкости (факт уменьшения (увеличения) вязкости смеси солей карбоксилатов с уменьшением (увеличением) числа атомов углерода в химической формуле карбоксилатов является очевидным). При увеличении числа атомов углерода в химической формуле карбоксилатов выше 19 на носителе также не образуется сплошной слой, происходит значительное увеличение вязкости наносимой смеси, она запустевает и на носителе вместо сплошной тонкой пленки из жидкости образуются отдельные области из пустой массы наносимых веществ.

При уменьшении температуры на входе печи ниже 350°C сильно замедляется процесс пиролиза. Металлоорганическая смесь загустевает и происходит (из-за сил поверхностного натяжения) нарушение целостности нанесенного слоя смеси при движении носителя в зоне печи, покрытие получается несплошное, так как оно наследует форму нанесенной смеси, при уменьшении температуры на входе печи выше 350°C процесс пиролиза ускоряется и происходит быстрое "вспыхивание" сразу всей нанесенной металлоорганической смеси (для получения равномерного покрытия необходимо постепенный прогрев смеси, сопровождающийся началом пиролиза с ее поверхности и постепенным углублением пиролиза от поверхности нанесенной смеси к носителю), что приводит к получению дефектов покрытия (несплошности и других) на макроуровне. При постепенном углублении пиролиза от поверхности смеси к носителю летучие продукты пиролиза с постепенным слоем образуют своеобразные глубинные микроканалы, которые (при охлаждении в кислороде) способствуют насыщению носителя кислородом. При уменьшении температуры на выходе печи ниже 600°C пиролиз не проходит полностью, на носителе визуально просматривается не успевшая разложитьсь органика. При повышении температуры на выходе печи выше 600°C (из-за увеличения скорости пиролиза на последней стадии, когда происходит разложение остатков органики) происходит разрывление покрытия, ухудшается его скрепление с носителем, что приводит к отслаиванию покрытия от носителя.

При уменьшении температуры термообработки ниже 905°C рекристаллизационные процессы в покрытии идут с нарушением стехиометрии по металлам, а при значительном снижении температуры рекристаллизация не происходит. При повышении температуры термообработки выше 1050°C, с одной

стороны, даже носитель, содержащий 20 вес.% Рс, расплавляется (носитель из А9 расплавляется при более низкой температуре), следовательно, происходит нарушение целостности покрытия. С другой стороны, в покрытии происходит процесс, в том числе - подплавление, приводящие к нарушению стехиометрии по металлам.

При увеличении температуры начала оклаждения в кислороде выше 800 °C происходит нарушение стехиометрии по металлам, при ее уменьшении ниже 800°C не происходит требуемого (по стехиометрии) насыщения материала кислородом. При уменьшении температуры окончания охлаждения в кислороде выше 150 °C не происходит требуемого (по стехиометрии) насыщения материала кислородом, а ее уменьшение ниже 150°C нецелесообразно из экономических соображений, так как приводит к увеличению расхода кислорода (не насыщенный покрытия кислородом (не кислородного коэффициента)).

Кроме того, при нанесении на металлический носитель карбоксилатов, например циркония, возможно создание изолационного слоя (специев), как между носителем и покрытием, так и на покрытии, что значительно расширяет возможности по использованию изделия, полученных предлагаемым способом.

Проведение данных операций в описанной последовательности привело к появлению нового технического результата: получения длинометрного сверхпроводника на основе Y -керамики с температурой начала перехода в сверхпроводящее состояние выше 80 K и критической плотностью тока более 100 000 A/cm², содержащего > 95% фазы $Y(123)$ с кислородным коэффициентом выше 6,75. Приведенный характеристики при значительном упрощении способа, большей безопасности, сокращении расхода реагентов, повышении однородности покрытия по физико-химическим свойствам и увеличении равномерности покрытия по толщине, характеризуют преимущества последнего перед прототипом.

Пример осуществления

На Металлический носитель, представляющий собой ленты шириной 5 мм и толщиной 0,15 мм из сплава серебро - палладий (20 вес.% палладия) и из серебра, в процессе его перемещения с постоянной скоростью наносили металлоорганическую смесь требуемой стехиометрии на основе карбоксилатов Y, Ba, Cu , с числом атомов углерода в химической формуле карбоксилатов 11 и 19, путем протягивания носителя через емкость с этой смесью перед помещением носителя в зону нагрева. Перемещение металлического носителя с постоянной скоростью с подающей катушкой через емкость с наносимой органической смесью и далее - через градиентную печь сопротивления на приемную катушку осуществлялось с использованием реверсивного электродвигателя РД-09. Органическую смесь готовили из растворов карбоксилатов Y, Ba, Cu концентраций 41,5 г/л, 136 г/л, 35 г/л, соответственно, путем перемешивания объемов названных растворов, определяемых стехиометрией

RU 2148866 C1

У(123), при 60-70°C в течение 2 ч.

Далее носитель, покрытый металлоорганической смесью, протягивали через градиентную печь, обеспечивающую градиент температур от 350°C (на входе печи) до 600°C (на выходе печи). В качестве рабочей атмосферы печи использовали воздух и аргон. Получали носитель с аморфным покрытием требуемой стехиометрии. Для получения покрытия требуемой толщины цикл: нанесение на носитель термообработка в градиенте температур, повторяли 10 раз. Затем носитель с аморфным покрытием, в намотанном на катушку виде, отжигали в кислороде при 905 и 940°C (если использовали в качестве носителя АЭ) и при 905 и 1050°C (если использовали в качестве носителя Ag-Pd сплав с 20 вес. % Pd) в течение общего времени 4 ч (нагрев, выдержка, охлаждение до 800°C) и охлаждали в кислороде в интервале температур 800-150°C в течение 15 ч. Общая длина проводов составила десятки метров, причем длина ограничена только испытываемых дорогостоящих материалов.

Испытания на гиб с перегибом показали, что образцы с покрытием выдерживают до 10 циклов деформации без заметного отслаивания покрытия. Исследование микроструктуры показало, что покрытие имеет неравномерность по толщине не более 3% от среднего значения, хорошо прилегает к носителю то есть имеет прочный диффузионный контакт с носителем.

По данным рентгенофазового анализа все сверхпроводящие покрытия, полученные по описанному выше режимам, на всех испытуемых в способе носителях, содержат 90-95% фазы У(123) с кислородным коэффициентом 6,65-6,80.

Данные измерения критической температуры сверхпроводящих образцов с использованием плоских катушек индуктивности показали, что все сверхпроводящие покрытия, полученные по описанному выше режимам, на всех используемых в способе носителях имеют

У(123), при 60-70°C в течение 2 ч. покрытый металлоорганической смесью, протягивали через градиентную печь, обеспечивающую градиент температур от 350°C (на входе печи) до 600°C (на выходе печи). В качестве рабочей атмосферы печи использовали воздух и аргон. Получали носитель с аморфным покрытием требуемой стехиометрии. Для получения покрытия требуемой толщины цикл: нанесение на носитель термообработка в градиенте температур, повторяли 10 раз. Затем носитель с аморфным покрытием, в намотанном на катушку виде, отжигали в кислороде при 905 и 940°C (если использовали в качестве носителя АЭ) и при 905 и 1050°C (если использовали в качестве носителя Ag-Pd сплав с 20 вес. % Pd) в течение общего времени 4 ч (нагрев, выдержка, охлаждение до 800°C) и охлаждали в кислороде в интервале температур 800-150°C в течение 15 ч. Общая длина проводов составила десятки метров, причем длина ограничена только испытываемых дорогостоящих материалов.

Испытания на гиб с перегибом показали, что образцы с покрытием выдерживают до 10 циклов деформации без заметного отслаивания покрытия. Исследование микроструктуры показало, что покрытие имеет неравномерность по толщине не более 3% от среднего значения, хорошо прилегает к носителю то есть имеет прочный диффузионный контакт с носителем.

По данным рентгенофазового анализа все сверхпроводящие покрытия, полученные по описанному выше режимам, на всех испытуемых в способе носителях, содержат 90-95% фазы У(123) с кислородным коэффициентом 6,65-6,80.

Данные измерения критической температуры сверхпроводящих образцов с использованием плоских катушек индуктивности показали, что все сверхпроводящие покрытия, полученные по описанному выше режимам, на всех используемых в способе носителях имеют

температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние выше 80 K. Индуктивные измерения плотности критического тока на всех проводах, полученных по описанным выше режимам на всех используемых в способе носителях, показали, что κ составляет не менее 100 000 A/cm².

Литература

1. Халдар П. Дж. Г. Хай Чун Ир. Райс Дж. А. Мотовидло П.П. и др. Производство и свойства высокотемпературных лент из магнитов, изготавленных из сверхпроводников Ви-2223 в оболочке из серебра IEEE Transaction on Superconductivity, вып.3, N 1, март 1993, с. 1127-1130.
2. Патент РФ N 2070741, Н 01 В 12/00, 20.12.96.

Формула изобретения:

Способ получения длинномерного провода с высокотемпературным сверхпроводящим покрытием, включающий нанесение вещества, содержащих компоненты металлооксидного соединения на основе иттрия, бария, меди, на длинномерный металлический носитель в процессе его перемещения с постоянной скоростью и термообработки, отличающейся тем, что в качестве наносимых веществ используют металлоорганическую смесь солей карбоксилатов иттрия, бария, меди с числом атомов углерода в химической формуле карбоксилатов от 11 до 19, причем металлоорганическую смесь на металлический носитель наносят перед помещением его в зону нагрева путем смачивания носителя в смеси, а термообработку проводят в несколько стадий, сначала в градиенте температур 350 - 600°C на воздухе или в аргоне, а затем на воздухе в интервале температур 905 - 1050°C в течение времени, обеспечивающего обраузование сверхпроводящей фазы требуемого состава по итрию, барию, меди, после чего охлаждают в кислороде в интервале температур 800 - 150°C в течение времени, обеспечивающего кислородную стехиометрию.

45

50

55

RU 2148866 C1

RU 2148866 C1